

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 31 16 409 A 1**

Int. Cl. 3:

C 07 C 9/06

C 07 C 2/00

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 31 16 409.9

24. 4. 81

11. 11. 82

㉚ Anmelder:

Babernics, Ludwig, Dipl.-Chem., 7500 Karlsruhe, DE

㉛ Erfinder:

gleich Anmelder

Erfindungseigentum

㉞ **Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen**

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Herstellung von Äthan aus Methan, bei welchem nach ausreichender Temperaturerhöhung für eine dissoziative Chemisorption an einer Katalysator-Oberfläche eine katalytische Abkühlung auf eine Temperatur herbeigeführt wird, bei welcher eine C-C-Rekombination auftritt. Ein dabei entstehendes Oberflächenzwischenprodukt, welches größtenteils aus chemisorbierten C₂-Kohlenwasserstoffen besteht, läßt sich in einer H₂-Strömung bei gleichbleibender Temperatur desorbieren, um bei Verwendung eines Platin-Katalysators ein Endprodukt zu erzeugen, welches zum größten Teil aus Äthan besteht. (31 16 409)

DE 31 16 409 A 1

24.04.81

3116409

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Herstellung von Äthan aus Methan, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß Methan auf eine ausreichend hohe Temperatur gebracht wird, um eine dissoziative Chemisorption an einer Katalysator-Oberfläche herbeizuführen, und daß der Katalysator mit dem an seiner Oberfläche chemisorbierten Stoff abgekühlt wird, so daß eine C-C-Rekombination auftritt und ein höherer, chemisorbierter Kohlenwasserstoff entsteht, der mit H_2 desorbiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß als Katalysator Platin verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß ein Platin-Pulver-Katalysator verwendet wird, der vorzugsweise einen Träger hat.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß bei der Verwendung eines Platin-Katalysators zur Dissoziation und Chemisorption von Methan eine Temperatur im Bereich von etwa 180 bis 300 °C erzeugt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Temperatur mindestens auf eine Höhe gebracht wird, bei der nach ausreichender Dissoziation von Methan die Bindungskräfte zwischen dem Katalysator und dem Wasserstoff größer sind als zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff und/oder

zwischen Kohlenstoffatomen untereinander.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur auf einen Wert begrenzt wird, bei dem eine Hydrocrackreaktion noch nicht bis zur Kohlebildung geht.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator mit einer Platin-Oberflächenstruktur verwendet wird und daß die Dissoziation von Methan solange fortgesetzt wird, bis die aus dem dissoziierten Methan gebildeten Kohlenstoffatome und die Wasserstoffatome in der Weise auf der Katalysatoroberfläche chemisorbiert werden, daß zumindest kein sterisches Rekombinationshindernis besteht.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die instabilen, chemisorbierten Zwischenprodukte eine Verweilzeit eingehalten wird, so daß zwar eine vorgebbare Kohlenwasserstoff-Konzentration gebildet wird, jedoch noch kein weiterer Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Verwendung eines trägerfreien Platin-Katalysators eine Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von etwa 120 bis 150 °C herbeigeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Abkühlung in einem Fließbett vorgenommen wird und daß die Temperatur im Fließbett örtlich auf einen jeweils vorgebbaren Wert eingestellt wird.

24.04.81

3116409

-3-

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach der katalytischen Abkühlung mit H_2 gespült wird, um das chemisorbierte Zwischenprodukt zu desorbieren und dabei zugleich längerkettige Kohlenwasserstoffe zu bilden.

24.04.81

3116409

Dipl.-Phys. O. E. Weber
Patentanwalt

- 4 -

D-8000 München 71
Hofbrunnstraße 47

zugelassener Vertreter beim
Europäischen Patentamt

Representative before the
European Patent Office

Telefon: (089) 7 91 50 50
Telegramm: monopolweber
münchen
Telex: 05-21 28 77

B 130

Ludwig Babernics
Schneidemühler Straße 12 f
7500 Karlsruhe 1

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen

3116409

3116409

- 7-5 -

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Herstellung von Äthan aus Methan.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist grundsätzlich aus der US-PS 2 195 227 bekannt. Bei diesem bekannten Verfahren werden Methan und Sauerstoff getrennt auf eine Temperatur von etwa 600 °C vorgewärmt und in einem Verhältnis von etwa 1:0,6 gemischt. Anschließend wird in einer Flamme ein Teil des Methans verbrannt, so daß die dabei frei werdende Reaktionswärme einerseits zur Deckung des Wärmebedarfs der Endothermen C_2H_2 -Bildung aus CH_4 dient und andererseits zur Aufheizung des Reaktionsgemisches auf etwa 1 500 °C verbraucht wird. Die Bildung von Acetylen erfolgt bei diesem bekannten Verfahren bei einer Temperatur von etwa 1 500 °C.

Es ist also grundsätzlich bekannt, durch thermische Spaltung von Methan höhere Kohlenwasserstoffe wie Acetylen oder Äthylen herzustellen. Entsprechende Verfahren sind jedoch nur mit außerordentlich hohem geräte-technischem Aufwand durchführbar und erfordern besonders viel Energie. Aus der Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie der Kohlenwasserstoffe ist jedoch zu entnehmen, daß sich beispielsweise Acetylen aus Methan erst oberhalb einer Temperatur im Bereich von 1 300 bis 1 400 °C bilden kann.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Durchführung des bekannten Verfahrens ergibt sich dadurch, daß alle Kohlenwasserstoffe bei den genannten Temperaturen instabil sind und daß das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite der stabilen Endprodukte Kohlenstoff und Wasserstoff liegt.

Es muß daher bei der Erhitzung eine Verweilzeit eingehalten werden, die zwar ausreicht, um eine genügende Konzentration an höheren Kohlenwasserstoffen zu erhalten, die jedoch zu kurz ist, daß der C_2 -Kohlenwasserstoff noch nicht in Kohlenstoff und Wasserstoff weiter zerfällt. Geeignete Verweilzeiten liegen bei dem bekannten Verfahren bei etwa 0,001 bis 0,05 Sekunden.

Die Herstellung von längerkettigen oder höheren Kohlenwasserstoffen aus Methan erfordert nicht nur erhebliche Energiemengen, sondern auch außerordentlich hohe Temperaturen und sehr kurze Verweilzeiten, so daß derartige Verfahren wegen des mit einer exakten Durchführung verbundenen technischen Aufwandes großtechnisch kaum hinreichend wirtschaftlich durchführbar sind.

Der Erfindung liegt die A u f g a b e zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Herstellung von Äthan aus Methan, der eingangs näher genannten Art zu schaffen, welches mit besonders geringem Energiebedarf auf außerordentlich einfache und wirtschaftliche Weise durchführbar ist. Das erfindungsgemäße Verfahren soll auch großtechnisch realisierbar sein.

Zur Lösung dieser Aufgabe sieht die Erfindung vor, daß Methan auf eine ausreichend hohe Temperatur gebracht wird, um eine dissoziative Chemisorption an einer Katalysator-Oberfläche herbeizuführen, und daß der Katalysator mit dem an seiner Oberfläche chemisorbierten Stoff abgekühlt wird, so daß eine C-C-Rekombination auftritt und ein höherer, chemisorbierter Kohlenwasserstoff entsteht, der mit H_2 desorbiert wird.

24.04.51

3116409

- 7 = 7 -

Die Erfindung bedient sich somit der Erkenntnis, daß ein technisch einfach durchführbarer und in der Praxis unproblematischer Abkühlungsvorgang genügt, der nachfolgend auch kurz als katalytische Abkühlung bezeichnet wird, um bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen chemisorbierte Dissoziationsprodukte von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen zu rekombinieren.

Gemäß der Erfindung wird der wesentliche technische Fortschritt erreicht, daß ein für die Kunststoffindustrie außerordentlich wesentlicher Ausgangsstoff wie Äthylen auf verblüffend einfache Weise aus einem reichlich vorhandenen und preiswert zur Verfügung stehenden Stoff wie Methan hergestellt werden kann.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß als Katalysator Platin verwendet wird. Dabei kann vorteilhafterweise ein Platin-Pulver-Katalysator verwendet werden. Grundsätzlich kommen auch Rhodium oder Rhenium und unter Umständen auch Oxid-Katalysatoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Betracht.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß bei der Verwendung eines Platin-Katalysators zur Dissoziation und Chemisorption von Methan eine Temperatur im Bereich von etwa 180 bis 300 °C erzeugt wird. Es sei hinzugefügt, daß die für eine Chemisorption oder Chemosorption am besten geeignete Temperatur unter anderem von der Aktivität des Katalysators abhängt. Die Temperatur ist auch von der Art der Herstellung und der Oberfläche des Katalysators abhängig. Eine größere Aktivität des Katalysators bedeutet eine geringere Temperatur.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß die Temperatur mindestens auf eine Höhe gebracht wird, bei der nach ausreichender Dissoziation von Methan die Bindungskräfte zwischen dem Katalysator und dem Wasserstoff größer sind als zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff und/oder zwischen Kohlenstoffatomen untereinander. Dabei sollte vorzugsweise vorgesehen sein, daß die Temperatur auf einen Wert begrenzt wird, bei dem eine Hydrocrackreaktion noch nicht bis zur Kohlebildung geht.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß ein Katalysator mit einer Platin-Oberflächenstruktur verwendet wird und daß die Dissoziation von Methan solange fortgesetzt wird, bis die aus dem dissoziierten Methan gebildeten Kohlenstoffatome und die Wasserstoffatome in der Weise auf der Katalysatoroberfläche chemisorbiert werden, daß zumindest kein sterisches Rekombinationshindernis besteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch dadurch besonders vorteilhaft gesteuert werden, daß für die instabilen, chemisorbierten Zwischenprodukte eine Verweilzeit eingehalten wird, so daß zwar eine vorgebbare Kohlenwasserstoff-Konzentration gebildet wird, jedoch noch kein weiterer Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht.

Obwohl für die gemäß der Erfindung vorgesehene katalytische Abkühlung und insbesondere für das dabei auftretende Temperaturprofil keine exakten Grenzwerte anzugeben sind, weil der jeweils günstigste Verfahrensablauf von den verschiedenen genannten Einflußgrößen abhängt, kann vorzugsweise vorgesehen sein, daß bei der Verwendung eines trägerfreien Platin-Katalysators eine

24.04.61

3116409

- 9 -

Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von etwa 120 bis 150 °C herbeigeführt wird. Durch eine derartige Abkühlung sinken die Bindungskräfte zwischen dem Katalysator und den C-Atomen soweit ab, daß eine C-C-Rekombination möglich wird und ein höherer, aber noch chemisorbierter oder chemisorbierter Kohlenwasserstoff entsteht.

Eine besonders vorteilhafte gerätetechnische Ausführungsform des Grundgedankens der Erfindung sieht vor, daß die katalytische Abkühlung in einem Fließbett vorgenommen wird und daß die Temperatur im Fließbett örtlich auf einen jeweils vorgebbaren Wert eingestellt wird. Es sind im Rahmen der Erfindung auch vielfältige andere konstruktive Anordnungen denkbar, um unter Beachtung der jeweils maßgebenden Einflußgrößen die katalytische Abkühlung großtechnisch besonders wirtschaftlich durchzuführen.

Um im Anschluß an die katalytische Abkühlung das gewünschte Endprodukt zu erreichen, wird zweckmäßigerweise vorgesehen, daß nach der katalytischen Abkühlung mit H₂ gespült wird, um das chemisorbierte Zwischenprodukt zu desorbieren und dabei zugleich längerkettige Kohlenwasserstoffe zu bilden. Bei der Verwendung eines trägerfreien Platin-Katalysators besteht dieses gewünschte Endprodukt aus Äthan.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen weiter beschrieben.

Es wird Methan auf einen aktiven Katalysator geführt, beispielsweise auf einen trägerfreien Platin-Katalysator. Weiterhin wird die Temperatur soweit erhöht, daß CH₄ von dem Katalysator stark und dissoziativ chemisorbiert wird.

Bei einem trägerfreien Platin-Pulver-Katalysator liegen entsprechende Temperaturen im Bereich von etwa 180 bis 220 °C. Je nach Aktivität, Oberflächenbeschaffenheit und Art der Herstellung des Katalysators können auch Temperaturen bis zur Größenordnung von 300 °C für eine entsprechende Chemisorption in Betracht kommen.

Bei der Verwendung von anderen Katalysatoren wie Rhodium, Rhenium oder auch beim Einsatz von Oxid-Katalysatoren sind die günstigsten Temperaturen für eine geeignete Chemisorption experimentell zu ermitteln. Grundsätzlich bedeutet jedoch eine größere Aktivität des Katalysators eine niedrigere Temperatur.

Die Temperatur darf nur so hoch steigen, bis von der Katalysatoroberfläche das Methan dissoziativ adsorbiert ist. Die Temperatur sollte jedoch nicht soweit erhöht werden, daß die katalytische Hydrocrackreaktion bis zur Kohlebildung geht.

Wenn der Katalysator eine Oberflächenstruktur hat, bei welcher die C-Atome und die H-Atome von dem dissoziativ chemisorbierten Methan günstig nebeneinander angeordnet sind, so daß gegen eine Rekombination kein sterisches Hindernis mehr vorliegt, sondern allenfalls nur eine energetische Schwelle vorhanden ist, gelingt durch die erfindungsgemäße katalytische Abkühlung die Rekombination zu höheren Kohlenwasserstoffen besonders gut. Das auf der Katalysator-Oberfläche nach der Chemisorption entstehende Oberflächenzwischenprodukt hat grundsätzlich dieselbe Struktur wie ein dissoziativ chemisorbiertes Äthan- oder Propan-Molekül.

24. 11. 51

3116409

- 7 - 24 -

Das Oberflächenzwischenprodukt wäre aus Methan ebenso aufbaubar wie aus höheren Kohlenwasserstoffen. Wenn ein derartiges Oberflächenzwischenprodukt auf der Katalysatoroberfläche vorhanden ist, wird gemäß der Erfindung der Katalysator mit dem chemisorbierten Stoff soweit abgekühlt, bis die Bindungskräfte zwischen den Kohlenstoffatomen untereinander wieder größer werden als die Bindungskräfte zwischen dem Kohlenstoff und dem Katalysator. Bei einem trägerfreien Platin-Pulver-Katalysator erfolgt eine Abkühlung bis auf eine Temperatur im Bereich von etwa 120 bis 150 °C. Gemäß den obigen Erläuterungen sind die optimalen Temperaturen immer von der Art und Herstellung sowie von der Aktivität des Katalysators abhängig und leicht experimentell zu ermitteln.

Bei der katalytischen Abkühlung gemäß der Erfindung tritt eine Kohlenwasserstoff-Rekombination auf, bei welcher der Ausbau der C-C-Bindungen sterisch und energetisch gegenüber der C-H-Rekombination bevorzugt abläuft. Durch diesen Vorgang entsteht somit ein Oberflächenzwischenprodukt, welches zum größten Teil aus chemisorbierten C₂-Kohlenwasserstoffen besteht.

Bei der in Rede stehenden Temperatur ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff wie Äthan desorbierbar; jedoch lassen sich daraus leicht durch Dehydrierung Stoffe wie Acetylen oder Äthylen gewinnen.

24.04.81

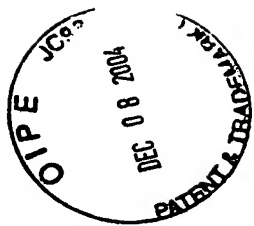
3116409

- 8 - 42 -

Dieses Oberflächenzwischenprodukt läßt sich in einer H_2 -Strömung bei gleichbleibender Temperatur desorbieren. Es erfolgt also gemäß der Erfindung nach der katalytischen Abkühlung eine Spülung mit H_2 . Auf diese Weise entsteht unter Verwendung eines Platin-Katalysators ein Produkt, welches zum größten Teil aus Äthan besteht.

Nicht nur die Temperatur für die Chemisorption oder Chemosorption ist vom Katalysator abhängig, auch die katalytische Abkühlung, d.h. das Temperaturprofil beim Abkühlungsvorgang ist von der Aktivität, von der Oberflächenbeschaffenheit, von der Art der Herstellung des Katalysators und auch von weiteren Eigenschaften des Katalysators abhängig. Bei der Abkühlung bedeutet jedoch eine größere Katalysator-Aktivität eine stärkere Abkühlung.

Das oben beschriebene Verfahren läßt sich mit praktisch jeder geeigneten gerätetechnischen Anordnung ausführen, beispielsweise in einem Fließbett, in welchem die örtliche Temperatur für die Durchführung der einzelnen Verfahrensschritte entsprechend eingestellt werden kann.



THIS PAGE BLANK (USPTO)